

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-324765

(43)Date of publication of application : 08.11.2002

(51)Int.CI.

H01L 21/28
C30B 29/52
H01L 21/205
H01L 31/04

(21)Application number : 2001-127742

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS SILICON CORP
MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 25.04.2001

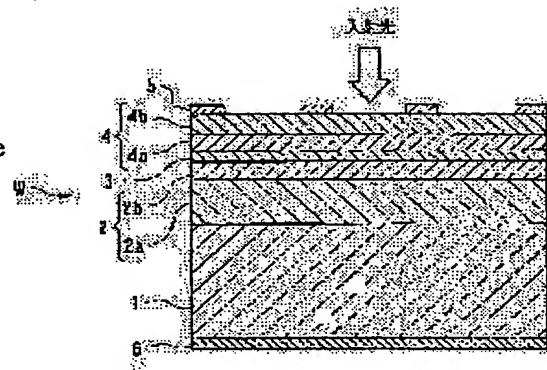
(72)Inventor : YAMAGUCHI KENJI
MIZUSHIMA KAZUKI

(54) IRON SILICIDE FILM FORMING METHOD, SEMICONDUCTOR WAFER AND OPTICAL SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an iron silicide film forming method, a semiconductor wafer and an optical semiconductor device for forming a thick and continuous β -FeSi₂ film having a good quality.

SOLUTION: The method of forming an iron silicide film layer 4 or β -FeSi₂ on an Si wafer 1 having a crystal plane (001) on the surface comprises an SiGe layer forming step of epitaxially growing an SiGe layer 2 on the Si wafer, and an iron silicide layer forming step of epitaxially growing the iron silicide layer on the SiGe layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

Best Available Copy

[Date of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-324765

(P2002-324765A)

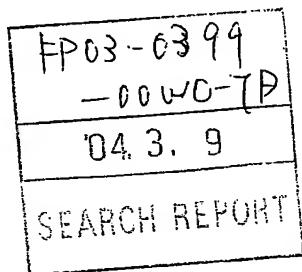
(43)公開日 平成14年11月8日 (2002.11.8)

(51)Int.Cl'	識別記号	F I	テマコト(参考)
H 01 L 21/28	3 0 1	H 01 L 21/28	3 0 1 S 4 G 0 7 7
C 30 B 29/52		C 30 B 29/52	5 F 0 4 5
H 01 L 21/205		H 01 L 21/205	5 F 0 5 1
31/04		31/04	E

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全6頁)

(21)出願番号 特願2001-127742(P2001-127742)

(22)出願日 平成13年4月25日 (2001.4.25)

(71)出願人 000228925
三菱マテリアルシリコン株式会社
東京都千代田区大手町一丁目5番1号

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社
東京都千代田区大手町1丁目5番1号(72)発明者 山口 健志
埼玉県大宮市北袋町1丁目207番地 三菱
マテリアル株式会社総合研究所内

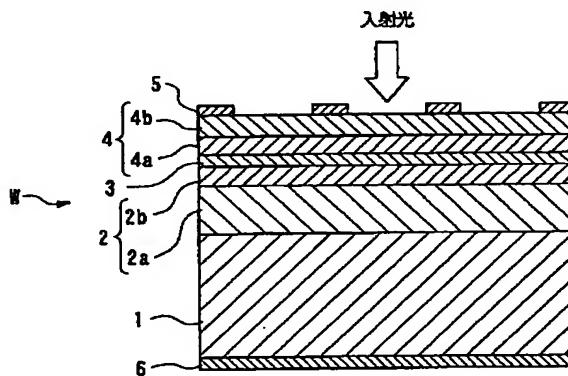
(74)代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 鉄シリサイドの成膜方法並びに半導体ウェーハ及び光半導体装置

(57)【要約】

【課題】 鉄シリサイドの成膜方法並びに半導体ウェーハ及び光半導体装置において、 β -FeSi_xの良質で厚い連続膜を形成すること。【解決手段】 結晶面(001)を表面に有するSiウェーハ1上に β -FeSi_xの鉄シリサイド層4を成膜する方法であって、前記Siウェーハ上にSiGe層2をエピタキシャル成長するSiGe層形成工程と、前記SiGe層上に前記鉄シリサイド層をエピタキシャル成長する鉄シリサイド層形成工程とを有している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶面(001)を表面に有するSiウェーハ上に β -FeSi₁の鉄シリサイド層を成膜する方法であって、

前記Siウェーハ上にSiGe層をエピタキシャル成長するSiGe層形成工程と、

前記SiGe層上に前記鉄シリサイド層をエピタキシャル成長する鉄シリサイド層形成工程とを有していることを特徴とする鉄シリサイドの成膜方法。

【請求項2】 請求項1に記載の鉄シリサイドの成膜方法において、

前記SiGe層形成工程は、前記SiGe層の上面におけるGe組成比を0.35から0.5とすることを特徴とする鉄シリサイドの成膜方法。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の鉄シリサイドの成膜方法において、

前記SiGe層形成工程は、前記Siウェーハ上に第1のSiGe層をエピタキシャル成長する第1の層形成工程と、

前記第1のSiGe層上に第2のSiGe層をエピタキシャル成長する第2の層形成工程とを有し、

前記第1のSiGe層は、Ge組成比を漸次増加させた傾斜組成層とし、

前記第2のSiGe層は、前記第1のSiGe層の最終的なGe組成比と同じGe組成比の一定組成層とすることを特徴とする鉄シリサイドの成膜方法。

【請求項4】 請求項1から3のいずれかに記載の鉄シリサイドの成膜方法において、

前記鉄シリサイド層形成工程は、前記SiGe層上に歪みSi層をエピタキシャル成長しておき、該歪みSi層にFeを供給し歪みSi層のSiと反応させて前記鉄シリサイド層を成長させることを特徴とする鉄シリサイドの成膜方法。

【請求項5】 結晶面(001)を表面に有するSiウェーハ上に β -FeSi₁の鉄シリサイド層が形成された半導体ウェーハであって、

前記鉄シリサイド層は、請求項1から4のいずれかに記載の鉄シリサイドの成膜方法により成膜されていることを特徴とする半導体ウェーハ。

【請求項6】 結晶面(001)を表面に有するSiウェーハ上に、エピタキシャル成長されたSiGe層と、前記SiGe層上にエピタキシャル成長された β -FeSi₁の鉄シリサイド層とを備えていることを特徴とする半導体ウェーハ。

【請求項7】 請求項6に記載の半導体ウェーハにおいて、

前記SiGe層は、その上面におけるGe組成比が0.35から0.5であることを特徴とする半導体ウェーハ。

【請求項8】 請求項6又は7に記載の半導体ウェーハ

10

20

30

40

50

において、

前記SiGe層は、前記Siウェーハ上にエピタキシャル成長された第1のSiGe層と、該第1のSiGe層上にエピタキシャル成長された第2のSiGe層とで形成され、

前記第1のSiGe層は、Ge組成比を漸次増加させた傾斜組成層とされ、

前記第2のSiGe層は、前記第1のSiGe層の最終的なGe組成比と同じGe組成比の一定組成層とされることを特徴とする半導体ウェーハ。

【請求項9】 Siウェーハ上に受光又は発光を行う活性層が形成された光半導体装置であって、

前記活性層は、請求項5から8のいずれかに記載の半導体ウェーハの前記鉄シリサイド層であることを特徴とする光半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、太陽電池材料等に用いられる鉄シリサイドの成膜方法並びに半導体ウェーハ及び光半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 β -FeSi₁の鉄シリサイドは、六方晶構造の金属である α -FeSi₁の鉄シリサイドと異なり、斜方晶構造をもち、禁制帯幅が約0.85eVの直接遷移型半導体である。このため、 β -FeSi₁は、吸収係数が結晶質シリコンより非常に大きく(波長1.1μmで吸収係数10⁵cm⁻¹)、光電変換の効率が高いことから、Siウェーハ上に薄膜形成することで高効率な太陽電池等の赤外受光材料となることが期待されている。また、 β -FeSi₁は、GaAs等の化合物半導体と異なり、環境的に扱いが難しいAs等を用いないで済むため、環境負荷の小さな半導体材料としても注目されている。

【0003】 受光材料として高い移動度を得るために、良質な連続膜にする必要があるが、Siウェーハ上に良質な β -FeSi₁の連続膜を形成することは難しく、種々の研究が行われている。従来、例えばSiウェーハ上に β -FeSi₁膜を形成した後に最表面にSiO_xキャップ層を付けて β -FeSi₁の凝集を防ぐ技術が提案されている(第60回応用物理学会学術講演会、講演予稿集4p-ZN-2)。この技術では、厚さ約100nmの β -FeSi₁連続膜が作製されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記従来の技術では、以下のような課題が残されている。すなわち、太陽電池活性層として有効に光吸収を得るために、上記従来の技術で報告されている厚さよりも、あと一桁厚い連続膜が必要である。しかしながら、 β -FeSi₁の連続膜をさらに厚く成膜していくと、基板との格子定数のずれにより多結晶化してしまい良質な膜が得られないという不

都合があった。

【0005】本発明は、前述の課題に鑑みてなされたもので、 β -FeSi_{1-x}の良質で厚い連続膜を形成することができる鉄シリサイドの成膜方法並びに半導体ウェーハ及び光半導体装置を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記課題を解決するために以下の構成を採用した。すなわち、本発明の鉄シリサイドの成膜方法は、結晶面(001)を表面に有するSiウェーハ上に β -FeSi_{1-x}の鉄シリサイド層を成膜する方法であって、前記Siウェーハ上にSiGe層をエピタキシャル成長するSiGe層形成工程と、前記SiGe層上に前記鉄シリサイド層をエピタキシャル成長する鉄シリサイド層形成工程とを有していることを特徴とする。また、本発明の半導体ウェーハは、結晶面(001)を表面に有するSiウェーハ上に、エピタキシャル成長されたSiGe層と、前記SiGe層上にエピタキシャル成長された β -FeSi_{1-x}の鉄シリサイド層とを備えていることを特徴とする。

【0007】これらの鉄シリサイドの成膜方法及び半導体ウェーハでは、SiGe層上に鉄シリサイド層をエピタキシャル成長するので、結晶面(001)を表面に有するSiよりも格子定数の大きいSiGe層を介して鉄シリサイド層が形成されることにより、格子歪みが小さくなり、良質で厚い β -FeSi_{1-x}の連続膜が得られる。

【0008】また、本発明の鉄シリサイドの成膜方法は、前記SiGe層形成工程において、前記SiGe層の上面におけるGe組成比を0.35から0.5とすることが好ましい。また、本発明の半導体ウェーハは、前記SiGe層の上面におけるGe組成比が0.35から0.5であることが好ましい。

【0009】これらの鉄シリサイドの成膜方法及び半導体ウェーハでは、SiGe層の上面におけるGe組成比が0.35から0.5となるので、 β -FeSi_{1-x}の格子定数に非常に近いSiGe層となり、格子歪みが非常に小さくなるため、より良質な β -FeSi_{1-x}膜を成長させることができる。

【0010】また、本発明の鉄シリサイドの成膜方法は、前記SiGe層形成工程が、前記Siウェーハ上に第1のSiGe層をエピタキシャル成長する第1の層形成工程と、前記第1のSiGe層上に第2のSiGe層をエピタキシャル成長する第2の層形成工程とを有し、前記第1のSiGe層を、Ge組成比を漸次増加させた傾斜組成層とし、前記第2のSiGe層を、前記第1のSiGe層の最終的なGe組成比と同じGe組成比の一定組成層とすることが好ましい。また、本発明の半導体ウェーハは、前記SiGe層が、前記Siウェーハ上にエピタキシャル成長された第1のSiGe層と、該第1のSiGe層上にエピタキシャル成長された第2のSi

Ge層とで形成され、前記第1のSiGe層が、Ge組成比を漸次増加させた傾斜組成層とされ、前記第2のSiGe層が、前記第1のSiGe層の最終的なGe組成比と同じGe組成比の一定組成層とされていることが好ましい。

【0011】これらの鉄シリサイドの成膜方法及び半導体ウェーハでは、傾斜組成層の第1のSiGe層及び一定組成層の第2のSiGe層を介して鉄シリサイド層が形成されるので、傾斜組成層の第1のSiGe層がバッファ層となり、SiウェーハとSiGe層上面との格子定数の違いにより発生する転位を抑制することができ、より高品質な β -FeSi_{1-x}膜を形成することができる。

【0012】また、本発明の鉄シリサイドの成膜方法は、前記鉄シリサイド層形成工程において、前記SiGe層上に歪みSi層をエピタキシャル成長しておき、該歪みSi層にFeを供給し歪みSi層のSiと反応させて前記鉄シリサイド層を成長させる技術が採用される。

【0013】この鉄シリサイドの成膜方法では、SiGe層上に歪みSi層にFeを蒸着等で供給し歪みSi層のSiと反応させて鉄シリサイド層を成長させており、より連続膜の成膜性が向上する。

【0014】本発明の半導体ウェーハは、結晶面(001)を表面に有するSiウェーハ上に β -FeSi_{1-x}の鉄シリサイド層が形成された半導体ウェーハであって、前記鉄シリサイド層は、上記本発明の鉄シリサイドの成膜方法により成膜されていることを特徴とする。すなわち、この半導体ウェーハでは、鉄シリサイド層が、上記本発明の鉄シリサイドの成膜方法により成膜されているので、良質連続膜の β -FeSi_{1-x}により、特に、太陽電池等の半導体受光素子や発光波長1.5μmの半導体発光素子等の光半導体装置用のウェーハとして好適である。

【0015】本発明の光半導体装置は、Siウェーハ上に受光又は発光を行う活性層が形成された光半導体装置であって、前記活性層は、上記本発明の半導体ウェーハの前記鉄シリサイド層であることを特徴とする。この光半導体装置では、活性層が上記本発明の半導体ウェーハの前記鉄シリサイド層であるので、良質な鉄シリサイド連続膜により、高特性な太陽電池や発光素子等の光半導体装置を得ることができる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る一実施形態を、図1及び図2を参照しながら説明する。

【0017】図1は、本発明の半導体ウェーハW及びこれを用いた太陽電池(光半導体装置)の断面構造を示すものであり、この半導体ウェーハWは、結晶面(001)を表面に有するSiウェーハ1上にSiGe層(SiGeバッファ層)2をエピタキシャル成長するSiGe層形成工程と、SiGe層2上に歪みSi層3を介し

て β -FeSi₂の鉄シリサイド層（以下、単に鉄シリサイド層と称す）4をエピタキシャル成長する鉄シリサイド層形成工程により作製される。

【0018】すなわち、半導体ウェーハW及びこれを用いた太陽電池の構造をその製造プロセスと合わせて説明すると、まず、SiGe層形成工程として、CZ法で引上成長して作製された結晶面(001)を表面に有するSiウェーハ1上に、第1のSiGe層2aをエピタキシャル成長し、さらに該第1のSiGe層2a上に第2のSiGe層2bをエピタキシャル成長する。

【0019】この第1のSiGe層2aは、図2に示すように、Ge組成比を漸次増加させた傾斜組成層とし、最終的なGe組成比が、0.35から0.5（例えば、0.35）に設定される。また、第2のSiGe層2bは、第1のSiGe層2aの最終的なGe組成比と同じGe組成比、すなわちGe組成比0.35から0.5（例えば、0.35）の一一定組成層とする。なお、第1のSiGe層2aは、例えば1.5μmの厚さとされ、また第2のSiGe層2bは、0.75μmの厚さとされる。また、Siウェーハ1、第1のSiGe層2a及び第2のSiGe層2bは、いずれもn型不純物が高濃度に添加されている。

【0020】さらに、第2のSiGe層2b上にn型の歪みSi層3をエピタキシャル成長する。なお、歪みSi層3は、例えば5nmより厚く設定されている。上記エピタキシャル成長は、例えば減圧CVD法により行われ、キャリアガスとしてH₂を用い、ソースガスとしてSiGe層2ではSiH₄及びGeH₄等を用い、歪みSi層3ではSiH₄等を用いる。

【0021】次に、減圧CVD法によりSiGe層2及び歪みSi層3が形成された上記基板をSC-1洗浄し、鉄シリサイド層形成工程として、この基板を650°Cに加熱した状態で真空蒸着装置により基板表面にFeを蒸着し、基板表面にFeSi₂をエピタキシャル成長させる。このエピタキシャル成長では、基板表面に蒸着されたFeが下地の歪みSi層3中のSiと反応してFeSi₂となり、鉄シリサイド層4が形成される。なお、本実施形態の場合、歪みSi層3は、Feと反応して鉄シリサイド層4が形成され後に厚さ5nm程度が残されるように予め厚さが設定されている。

【0022】この鉄シリサイド層4は、n型のn- β -FeSi₂層4aとp型のp- β -FeSi₂層4bとをこの順に20nmづつ積層することにより構成される。なお、n- β -FeSi₂層4aは、n型不純物としてCo（コバルト）、Ni（ニッケル）、Pt（白金）、Pd（パラジウム）等のいずれかが添加される。また、p- β -FeSi₂層4bは、鉄欠損がアクセプタ準位を有しアンドープでもp型となると共に、p型不純物としてMn（マンガン）、Cr（クロム）、V（バナジウム）、Ti（チタン）、Al（アルミニウム）等のいず

れかを添加しても構わない。

【0023】この鉄シリサイド層4は、界面における結晶面がSi(001)に対して β -FeSi₂(100)となり、結晶方位の関係がSiウェーハ1のSi<110>に対して β -FeSi₂<010>又は<001>となる。

【0024】また、上記Siウェーハ1の格子定数は、0.543nmであり、上記鉄シリサイド層4は、格子定数の差がSiウェーハ1に対し、1.4~2.0%であるが、両者の間に介在するGe組成比0.35から0.5の第2のSiGe層2bは、Siウェーハ1との格子定数の差がほぼ1.4~2.0%であるため、鉄シリサイド層4との間の格子歪みが極力小さくなる。

【0025】本実施形態では、SiGe層2上に鉄シリサイド層4をエピタキシャル成長するので、結晶面(001)を表面に有するSiよりも格子定数の大きいSiGe層2を介して鉄シリサイド層4が形成されることにより、格子歪みが小さくなり、良質で厚い β -FeSi₂の連続膜が得られる。そして、良質な連続膜が容易に得られるため、大面积化を図ることができる。

【0026】また、傾斜組成層の第1のSiGe層2a及び一定組成層の第2のSiGe層2bを介して鉄シリサイド層4が形成されるので、傾斜組成層の第1のSiGe層2aが転位抑制機能を有するバッファ層となり、Siウェーハ1とSiGe層2上面との格子定数の違いにより発生する転位を抑制することができ、より高品質な β -FeSi₂膜を形成することができる。さらに、SiGe層2上の歪みSi層3と蒸着するFeとを反応させて鉄シリサイド層4を成長させて、より連続膜の成膜性が向上する。

【0027】次に、上記半導体ウェーハWの上面(p- β -FeSi₂層4b上)にA1薄膜の樹形電極5をp- β -FeSi₂層4bの一部が露出するように形成すると共に、半導体ウェーハWの下面(Siウェーハ1下)にAuSb（金-アンチモン）合金膜からなる裏面電極6を形成することにより、太陽電池が作製される。

【0028】本実施形態の太陽電池は、受光層（活性層）に上記半導体ウェーハWの鉄シリサイド層4が用いられているので、良質な鉄シリサイド連続膜により、高特性な太陽電池を得ることができる。

【0029】なお、本発明の技術範囲は上記実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。

【0030】例えば、上記実施形態では、SiGe層上に歪みSi層を形成することにより、蒸着するFeと歪みSi層のSiとを反応させて鉄シリサイド層を形成したが、歪みSi層を形成せず、熱したウェーハ表面のSiGe層上にSiの蒸着とFeの蒸着とを交互に複数層行った後アニールを行い、鉄シリサイド層を形成するようにも構わない。

【0031】また、上記実施形態では、SiGe層を傾斜組成層の第1のSiGe層と一定組成層の第2のSiGe層との2層構造としたが、他の組成構成のSiGe層としてもよい。なお、上述したように、SiGeの傾斜組成層を設けることにより転位を低減することができると共に、最終的なGe組成比を0.35から0.5にすることにより、格子歪みを大幅に低減することができる。

【0032】また、上記実施形態では、光半導体装置として太陽電池に適用したが、他の光半導体装置に採用しても構わない。例えば、波長 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 帯の光を発光させる活性層として鉄シリサイド層を用いた光通信用半導体レーザ等に適用してもよい。さらに、他の光半導体装置として、光センサ、光通信用フォトダイオード、LED等に適用しても構わない。なお、上記実施形態の鉄シリサイド層には、下地のSiGe層のGeが拡散してドーピングされた場合も含まれ、この場合、 $\beta\text{-FeSi}_{x\text{--}y}$ となるが、例えば $x=0.08$ で表面層のp型の $\beta\text{-FeSi}_x$ よりも若干バンドギャップの小さい $E_g=0.83\text{ eV}$ となるだけであり、さらにGe濃度が高くなった場合も太陽電池構造として問題はない。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、以下の効果を奏する。本発明の鉄シリサイド層の形成方法及び半導体ウェーハによれば、SiGe層上に鉄シリサイド層をエピタキシャル成長するので、結晶面(001)を表面に有するS*

*よりも格子定数の大きいSiGe層を介して鉄シリサイド層が形成されることにより、格子歪みが小さくなり、良質で厚い $\beta\text{-FeSi}_x$ の連続膜を得ることができ、太陽電池等の光半導体装置用のウェーハとして優れた特性を備えることができる。

【0034】また、本発明の光半導体装置によれば、活性層が上記本発明の半導体ウェーハの鉄シリサイド層であるので、良質な鉄シリサイド連続膜により、高特性な太陽電池や発光素子等の光半導体装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

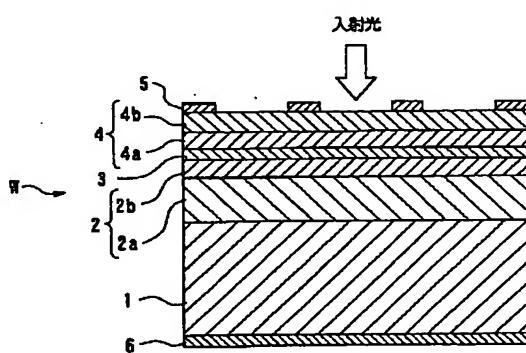
【図1】 本発明に係る一実施形態の半導体ウェーハ及びこれを用いた太陽電池を示す断面図である。

【図2】 本発明に係る一実施形態の半導体ウェーハにおける成膜厚さ方向に対するGe組成比を示すグラフである。

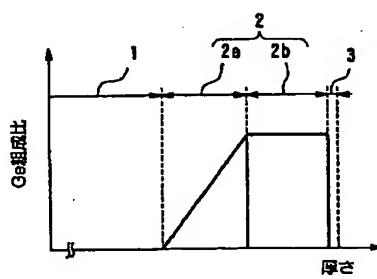
【符号の説明】

- 1 Siウェーハ
- 2 SiGe層
- 2a 第1のSiGe層
- 2b 第2のSiGe層
- 3 歪みSi層
- 4 鉄シリサイド層
- 4a n⁻FeSi_x層
- 4b p⁻FeSi_x層
- W 半導体ウェーハ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 水嶋 一樹

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社総合研究所内

F ターム(参考) 4G077 AA03 BA09 DA02 EA02 HA06
4M104 AA01 BB04 BB19 BB37 BB40
CC01 DD22 DD28 DD34 DD78
DD84 DD85 FF02 FF03 FF18
GG04 GG05 GG20 HH20
5F045 AA06 AA18 AB01 AB02 AB30
AD10 AF03 AF13 BB12 CA09
CA13 DA58 HA16
5F051 AA16 AA20 CB12 DA03 FA06
GA04

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.